Über Peroxyuranate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Jakob Georg Zahn

aus

Mannheim.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0100

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung:	
Historisches	7— 8
B. Theoretischer Teil	9—15
C. Experimenteller Teil	16—73
Monoperoxyuranate	16—34
1. Ammoniumsalz	16—22
2. Kaliumsalz	22—27
3. Natriumsalz	27—32
4. Lithiumsalz	32—33
5. Eigenschaften	33—34
Diperoxyuranate	34—49
1. Kaliumsalz	34—42
2. Natriumsalz	42—46
Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukte	
3. Rubidiumsalz	47—48
4. Lithiumsalz	48
5. Eigenschaften	48—49
Triperoxyuranate	49—56
1. Ammoniumsalz	49—53
Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukte	
2. Kaliumsalz	53—56
Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukte	
3. Eigenschaften	56
Tetraperoxyuranate	56—73
1. Kaliumsalz	56—65
Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukte	
2. Natriumsalz	65—69
3. Rubidiumsalz	69—72
Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukte	
4. Eigenschaften	72—73
D. Zusammenfassung	74—75

Einleitung.

Historisches.

Den ersten Anlaß zu der Untersuchung der Peroxysalze der selteneren Elemente gaben die charakteristischen Färbungen, die man beobachtet, wenn man die wässerigen Lösungen ihrer Salze mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Derartige Färbungen wurden bei den Verbindungen des Chroms, Molybdäns, Urans, Vanadins, Wolframs und Titans beobachtet. So erregte auch die Rotfärbung der Uransalzlösung bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Alkali das Interesse vieler Chemiker.

Der erste, der sich eingehend mit dem Studium der Färbungserscheinungen der Alkaliuranate bei der Oxydation und der Isolierung der entstehenden Uranperoxysalze beschäftigte, war Fairley. Er isolierte[1] Uranperoxyd und eine Reihe von Peroxyuranaten, die hier Erwähnung finden sollen. So analysierte er: $UO_4 \cdot 4H_2O$ im lufttrockenen Zustande, $UO_4 \cdot 2H_2O$ bei 100° getrocknet; auch das wasserfreie UO_4 hat er mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure aus Urannitrat und Wasserstoffsuperoxyd einmal dargestellt. Er verspricht, durch Wiederholung des Versuches diesen Befund sicherzustellen, hat dies jedoch nicht vermocht. Ferner hat er ein Ammonium- und Natriumsalz der Peroxyuransäure HUO_5 und ein Kaliumsalz und Natriumsalz der Peroxysäure H_4UO_8 dargestellt.

---

[1] Journ. of the Chem. Soc. 31, vol. I., 125. (1877).

Melikoff und Pissarjewsky prüften im Jahre 1897 obige Arbeit nach[1]. Sie stellten von der Peroxysäure HUO_5 das Lithium-, Ammonium- und Bariumsalz, und von der Peroxysäure H_4UO_8 das Natrium-, Lithium-, Calcium-, Barium-, Nickel- und Kupfersalz dar.

Jule Aloy vermochte im Jahre 1903[2] das Natrium- und Kaliumsalz der Peroxysäure H_2UO_5 darzustellen.

Dieselben Salze erhielt später auf anderem Wege Öchsner de Coninck[3].

Schließlich isolierte Hofmann[4] noch ein Ammoniumsalz, das sich von einer Peroxysäure der Formel H_2UO_6 ableitet.

Nach den hier erwähnten Untersuchungen sollten also außer dem Peroxyd der Formel UO_4 noch Salze der folgenden vier Peroxyuransäuren existieren:

$$HUO_5,\ H_2UO_5,\ H_2UO_6 \text{ und } H_4UO_8.$$

Doch erscheint dies nicht sicher, sondern es liegt die Möglichkeit vor, daß die eine oder andere nur eine Mischung zweier Säuren oder ein Wasserstoffsuperoxydanlagerungsprodukt ist. Auch die Frage, in welchen Beziehungen die vier Peroxysäuren zu einander und zu dem Peroxyd UO_4 stehen, war bisher noch nicht klargestellt. Diese Untersuchung bildet das Thema vorliegender Arbeit.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 2902, (1897).

[2] Bull. Soc. chim. III. **29**, 292—94.

[3] Bull. Acc. Roy. Belg. **1909**, 173—75 und C. r. d. l'Acad. des Sciences **148**, 1769.

[4] Z. f. Anorg. Chemie **15**, 75.

Theoretischer Teil.

Läßt man wechselnde Mengen von Alkali und Wasserstoffsuperoxyd auf Uransalze und Uranate einwirken, so erhält man Peroxyuranate verschiedener Zusammensetzung, und zwar können Salze der folgenden Formeln dargestellt werden:

$$Me\,UO_5,\ Me_2UO_6,\ Me_3UO_7 \text{ und } Me_4UO_8.$$

Alle Versuche, ein Salz von der Formel Me_2UO_5, wie es Aloy und Öchsner de Coninck gefunden haben, darzustellen, scheiterten. Man darf daher als sicher annehmen, daß diese Forscher ein Salz der Formel Me_2UO_6 in Händen hatten, das bereits Sauerstoff verloren hatte, und daß sie dadurch zur Annahme der Formel Me_2UO_5 gekommen waren.

Schaltet man also dieses Salz aus und berücksichtigt, daß es in der vorliegenden Arbeit gelang, Peroxyuranate der Formel Me_3UO_7 zu isolieren, so erkennt man, daß hierdurch die Konstitution der Peroxyuranate und die Beziehungen der Uranate untereinander, leicht verständlich wird. Wie die Peroxychromate sich von einem Chromoxyd von der Formel CrO_4 durch Wasserstoffsuperoxydanlagerung ableiten, genau so lassen sich auch, wie das folgende Schema zeigt, alle Peroxyuranate als Additionsprodukte von Wasserstoffsuperoxyd an das entsprechende Oxyd UO_4 auffassen:

$$\begin{aligned}
2\,UO_4 + H_2O_2 &= 2\,HUO_5\\
2\,UO_4 + 2\,H_2O_2 &= 2\,H_2UO_6\\
2\,UO_4 + 3\,H_2O_2 &= 2\,H_3UO_7\\
2UO_4 + 4\,H_2O_2 &= 2\,H_4UO_8 \quad .
\end{aligned}$$

Hierdurch ist gezeigt, daß die von Riesenfeld[1] in seinen Untersuchungen über Peroxychromate ausgesprochene Ansicht, daß in den Peroxysäuren das Wasserstoffsuperoxyd die gleiche Rolle wie das Wasser in den gewöhnlichen Säuren spielt, auch bei den Peroxyuranaten eine Bestätigung findet. Nimmt man hinzu, daß indessen durch die Untersuchungen von d'Ans[2] über Peroxysulfate, Peroxyphosphate und Peroxynitrate und durch die neueste Untersuchung von Riesenfeld und Mau[3] über Peroxykarbonate diese Auffassung auch für diese Säuren eine Bestätigung gefunden hat, so kann man auf Grund der vorliegenden Arbeit wohl behaupten, daß ganz allgemein die Peroxysäuren als Säuren aufzufassen sind, die sich von den gewöhnlichen Säuren dadurch unterscheiden, daß die OH-Gruppe durch eine OOH-Gruppe ersetzt ist. Durch diese Allgemeingültigkeit gewinnen die hier aufgestellten Konstitutionsformeln eine starke Stütze.

Zwischen den Peroxysäuren des Chroms einerseits und denen des Schwefels, Kohlenstoffs usw. andererseits besteht der wesentliche Unterschied, daß das Chrom in seinen Peroxysäuren eine höhere Wertigkeit als in den Chromaten besitzt, während dem Schwefel und Kohlenstoff in den Oxy- und in den Peroxysäuren die gleiche Wertigkeit zukommt. Als Stütze für diese Auffassung kann man anführen, daß ein Metall beim Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe wesentliche Änderungen in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften erleidet, wie man z. B. beim Übergang der Chromate in die Peroxychromate starke Reaktionswärme und auffallende Farbänderung beobachtet, während diese Erscheinungen beim Übergang von Sulfaten in Peroxysulfate und bei den Karbonaten in Peroxykarbonate

[1] Ber. d. naturforschenden Ges. zu Freiburg i. Br. XVII, 1.
[2] Z. f. El. Chem. 17, 849.
[3] Mitt. d. Nobelinstituts 1911, Heft 13.

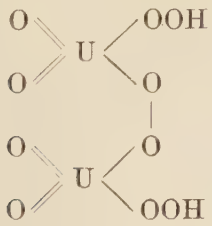
ausbleiben. In ähnlicher Weise kann man als wahrscheinlich annehmen, daß in den Peroxyuranaten das Uran die gleiche Wertigkeit wie in den Uranaten besitzt, denn der Übergang von einem in die anderen, und von den einzelnen Peroxyuranaten ineinander, vollzieht sich ohne besonders starke Wärmeentwicklung und durchgreifende Veränderung der Eigenschaften. Man kann daher annehmen, daß hierbei nur eine oder mehrere OH-Gruppen durch OOH-Gruppen ersetzt werden.

Auf Grund dieser Annahme kommt man zu den folgenden Konstitutionsformeln.

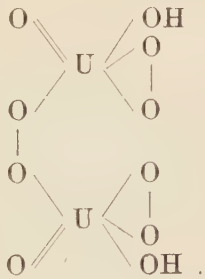
Dem Uranperoxyd UO_4, von dem sich die verschiedenen Peroxyuransäuren ableiten, kann man die folgende Konstitutionsformel zuschreiben:

Durch Addition von OH an Uranperoxyd leitet sich die Monoperoxyuransäure HUO_5 ab. Wenn man das Molekulargewicht verdoppelt, erhält man zwei gleichwertige symmetrische Strukturformeln:

1.

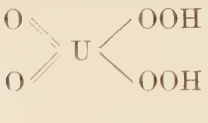


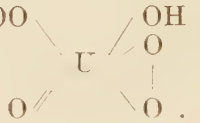
2.



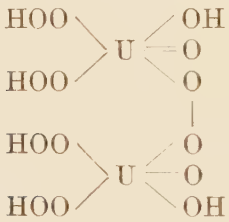
Da man experimentell nicht entscheiden kann, an welcher Stelle im Molekül die Peroxygruppen sitzen, so sind vorerst beide Strukturformeln gleichberechtigt.

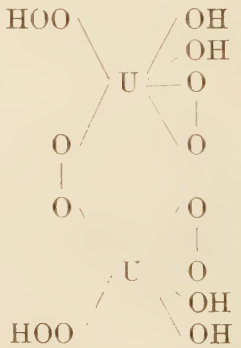
Durch Addition von 2 OH-Gruppen an Uranperoxyd kommt man zu der Diperoxyuransäure H_2UO_6. Dieser wird man die folgenden zwei gleichberechtigten Formeln zuschreiben, von denen die eine symmetrisch, die zweite unsymmetrisch ist.

1. 

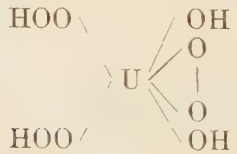
2. 

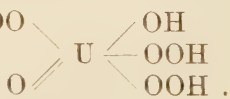
Durch Anlagerung von 3 OH-Gruppen an Uranperoxyd gelangt man zur Triperoxyuransäure H_3UO_7. Um auf Grund der Wertigkeitslehre Formeln für diese Säure aufzustellen, muß man das Molekulargewicht verdoppeln, und man erhält zwei symmetrische Strukturformeln:

1. 

2. 

Endlich kommt man durch Addition von 4 OH-Gruppen an Uranperoxyd zu der Tetraperoxyuransäure H_4UO_8, der höchsten Peroxysäure des Urans. Man erhält hier zwei Strukturformeln, eine symmetrische und eine unsymmetrische:

1. 

2. 

Die beiden Peroxyuransäuren, die mit ihrem Sauerstoffgehalt in der Mitte stehen, die Di- und Triperoxyuransäuren, könnte man zunächst fälschlich als Gemische der Mono- und Tetraperoxyuransäuren auffassen. Daß es sich nicht um einfache mechanische Gemische handelt, zeigt die einheitliche, deutlich erkennbare, verschiedene Kristallform der Salze aller vier Säuren.

Aber auch der Einwand, daß die Salze der beiden mittleren Säuren als Doppelsalze der Salze der beiden Endsäuren aufzufassen sind, erscheint ihrem chemischen Verhalten nach unberechtigt.

Die Salze der Mono- und Tetraperoxyuransäuren sind hell gelbgrünlich gefärbt, während die Salze der Di- und Triperoxyuransäuren mehr gelborange, also etwas dunkler sind. Beim Stehen an der Luft und im Exsikkator färben sich die Salze der Di- und Triperoxyuransäuren rotgelb, während die Salze der Mono- und Tetraperoxyuransäuren hellgelb bleiben. Auch aus der Darstellung der verschiedenen Peroxyuranate geht ohne weiteres hervor, daß mindestens drei Peroxyuransäuren existieren müssen. Gibt man nämlich zu einem Gemisch von Uranat und Wasserstoffsuperoxyd allmählich in steigender Menge, wobei ein zu großer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zu vermeiden ist, Alkali hinzu, so beobachtet man, daß zunächst die Lösung hellgelb gefärbt ist und in den konzentrierten Lösungen ein hellgelber Niederschlag entsteht. Dieser rührt von dem Salze der Monoperoxyuransäure her. Beim weiteren Hinzufügen von Alkali färbt sich die Lösung dunkelrot, und der Niederschlag nimmt eine dunklere, braungelbe Färbung an. Hier enthält die Lösung die Di- und Triperoxyuranate. Gibt man noch weitere Mengen von Alkali hinzu, so wird Lösung und Niederschlag wieder heller. Zum Schluß sind die Tetraperoxyuranate entstanden.

Auch in der Löslichkeit zeigt sich ein deutlicher

Unterschied zwischen den Monoperoxyuranaten einerseits und den Salzen der höheren Peroxyuransäuren anderseits. Die ersteren sind in verdünnten Lösungen ziemlich unlöslich, während alle anderen leicht löslich sind.

Die Salze der drei höheren Peroxyuransäuren kristallisieren oft mit Kristallwasser und Kristallwasserstoffsuperoxyd aus, während die Salze der Monoperoxyuransäuren bis jetzt nur wasserstoffsuperoxydfrei erhalten wurden.

So zeigten alle Salze der Tetraperoxyuransäuren einen Gehalt von vier Molekülen Kristallwasserstoffsuperoxyd und drei Molekülen Kristallwasser. Diese werden beim Stehen im Exsikkator allmählich abgegeben. Die bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze enthalten nur noch ein Molekül Kristallwasser.

Alle Salze der vier Peroxyuransäuren werden also aus gelben und roten Lösungen erhalten. Sie sind selbst ebenso gelb und rot gefärbt, je nach ihrem Wassergehalt. Die Rotfärbung ist in der Wärme intensiver als in erkaltetem Zustande. Sie ist jedoch nicht eine Eigenheit der Peruransalze allein, denn auch die Lösungen der Alkaliuranate in warmem Zustande sind intensiver rot gefärbt, wie bereits Zimmermann mitgeteilt hat[1]. Diese Rotfärbung geht in erkaltetem Zustande wieder zurück. UO_2 ist in schwarzer und braunroter Modifikation bekannt. Selbst Doppelsalze des Urans sind in den verschiedensten Nuancen von rot dargestellt worden.

In wässrigen Lösungen spalten die Peroxyuranate teilweise hydrolytisch Wasserstoffsuperoxyd ab und gehen in Uranate über. In den wässrigen Lösungen bestehen dann stets die folgenden Gleichgewichte:

---

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. **14**, 440.

1. $2HUO_5 + 4H_2O \rightleftarrows 2H_2UO_4 + 3H_2O_2$
2. $H_2UO_6 + 2H_2O \rightleftarrows H_2UO_4 + 2H_2O_2$
3. $2H_3UO_7 + 4H_2O \rightleftarrows 2H_2UO_4 + 5H_2O_2$
4. $H_4UO_8 + 2H_2O \rightleftarrows H_2UO_4 + 3H_2O_2$.

Dieses Verhalten stützt ebenfalls die oben aufgestellten Konstitutionsformeln.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Darstellung.

Die Darstellung aller im folgenden beschriebenen Peroxyuranate erfolgte im wesentlichen in der gleichen Weise.

Uranylsalze bezw. Uranate wurden unter Kühlung mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd zusammengegeben. Je nach den angewandten Mengenverhältnissen erhält man dann Peroxyuranate verschiedener Zusammensetzung.

Darstellung der Monoperoxyuranate.

Die Darstellung der neutralen Salze der Monoperoxysäure HUO_5, die von allen Peroxyuransäuren den geringsten Gehalt an aktivem Sauerstoff hat, ist im allgemeinen am leichtesten. — Die Salze der Monoperoxyuransäuren entstehen nach folgender Reaktionsgleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + 1{,}5\ H_2O_2 + 3\ XOH = XUO_5 + 2\ XNO_3 + 3\ H_2O.$$

1. Ammoniumsalz.

Beim Ammoniumsalz verwendet man am besten nicht theoretische Mengen, sondern solche, daß das Verhältnis von

$$H_2O_2 : NH_4OH = 10 : 8$$

besteht. In konzentrierten wie in verdünnten Lösungen wurden gleich gute Resultate erhalten. Die Darstellung des Salzes aus konzentrierten Lösungen ist deshalb vielleicht vorzuziehen, weil aus denselben viel rascher und reichlicher der Niederschlag ausfällt, die Darstellung in Eiskochsalzkühlung durchgeführt und das Salz an dem Darstellungstage selbst zur Analyse gebracht werden kann.

Darstellung aus verdünnten Lösungen.

Zu einer Mischung von 240 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 300 ccm 5%igem Ammoniak wurden langsam unter Schütteln und Eiskühlung 50 ccm 10%iger Uranylnitratlösung zugegeben. Hierbei wurde, wie auch bei den folgenden Darstellungen, von Uranylnitrat + 6 Wasser ausgegangen. Die klare Lösung wurde im Eisschrank zum Kristallisieren stehen gelassen. Der Niederschlag wurde in eisgekühlten Gefäßen abfiltriert und mit vorher sorgfältig in Eismischung gekühltem, verdünntem Ammoniak, Alkohol und Äther ausgewaschen. Unmittelbar nachdem das Salz lufttrocken war, wurde es in ein Wägegläschen abgefüllt und sofort analysiert.

Darstellung aus konzentrierten Lösungen.

5 g Uranylnitrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst. Dazu wurde bei Eiskochsalzkühlung eine Mischung von 10 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm 25%igem Ammoniak gegeben. Es entsteht eine tiefrote Lösung. Zu dieser wurden nun noch weitere 3 ccm 25%iges Ammoniak zugefügt. Aus der rotgelben Lösung erhält man nach kurzem Stehen in Eiskochsalzmischung ein Salz von scheerenartigen Gebilden mit fast quantitativer Ausbeute. Die weitere Behandlung des Salzes erfolgt wie oben.

Analysenresultate.

Sauerstoffbestimmung.

Da die Peroxysalze leicht Sauerstoff abspalten, so wurden jedesmal zwei Sauerstoffbestimmungen ausgeführt, die eine unmittelbar nach der Darstellung beim Beginn der Analyse, und die zweite nach Abwägung der Substanzmengen für die anderen Bestimmungen. Die zweite Sauerstoffbestimmung fiel daher stets etwas kleiner aus als die erste. Diese Abweichungen sind also kein Analysenfehler, sondern rühren von der Zersetzung der Substanz während der Wägungen her, doch sind sie so gering, daß sie bei der Ermittelung der Zusammensetzung der Verbindungen keinen wesentlichen Fehler verursachen.

Die Substanzmengen für die Sauerstoffbestimmungen wurden gewöhnlich in gekühlte Titrierbecher gefüllt. Je nach der Löslichkeit des Salzes wurde mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure bis zur völligen Lösung hinzugefügt und mit Kaliumpermanganat oder nach Zusatz eines Überschusses von Jodkalium mit Natriumthiosulfat titriert.

Ammoniakbestimmung.

Das Ammoniak wurde aus den Ammoniumperoxysalzen mit Natronlauge ausgetrieben, über Salzsäure aufgefangen und mit Kalilauge zurücktitriert. Wenn die abgewogene Substanzmenge nicht sofort analysiert werden konnte, wurde das Ammoniak durch Übergießen von wenigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure gebunden.

Uranbestimmung.

Zur Uranbestimmung wurden die Ammoniumsalze vorsichtig, um explosionsartige Verpuffung zu vermeiden, über einem Bunsenbrenner geglüht und als Uranoxyduloxyd (U_3O_8) gewogen. Hierauf wurde zur Kontrolle

dieses Oxyd im Wasserstoffstrom zu Urandioxyd (UO_2) reduziert und nochmals zur Wägung gebracht. Auf letztere Weise erhielt man etwas höhere Werte. Es wurde daher bei einigen Bestimmungen die Substanz statt an Luft im Sauerstoffstrom geglüht. Hierdurch erhielt man höhere Uranwerte als beim alleinigen Glühen in Luft und zwar Werte, die mit den durch die Urandioxyd-Bestimmung erhaltenen übereinstimmten. Letztere wurden daher als richtig angesehen.

Bemerkenswert ist, daß bei Ammoniumsalzen gewöhnlich ein zu hoher Urangehalt unter dem Einfluß von überschüssigem Ammoniak gefunden wird. Bei der Reduktion zu Urandioxyd[1] ist letzteres grün anstatt schwarz gefärbt. Dampft man das Urandioxyd mehrmals mit rauchender Salpetersäure ein und glüht es wieder im Wasserstoffstrom, so wird die Färbung merklich schwärzer; die gefundenen Uranwerte werden etwas niedriger, und letztere stehen in einem ganzzahligen Verhältnis zu den gefundenen Ammoniakwerten.

Der Wassergehalt wurde in allen Analysen stets aus der Differenz entnommen.

Hier soll noch hervorgehoben werden, daß die einzelnen Analysen in dieser Arbeit stets mit frisch hergestellten Substanzmengen gemacht wurden.

Analysenresultate:

An. No. 1. Analyse von $NH_4UO_5 : 2\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	ccm $Na_2S_2O_3$ 0,0983 n	% O gef.	% O ber.
0,3588	23,4	—	5,31	6,44
0,3926	—	26,0	5,21	

[1] Vergl. Journ. Amer. chem. Soc. 23, 685 und Kern, Chem. Centralblatt 1180. 1901, II.

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4051	0,2958	64,38	64,02

g Subst.	ccm HCl vorg. 0,1158 n	ccm KOH zur. t. 0,0971 n	ccm HCl verbr. 0,1158 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,5753	50,0	36,1	14,95	5,43	4,84

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 1,1 : 1 : 1,2 : 2,0
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 2

Obiges Salz wurde ausnahmsweise über Phosphorpentoxyd über Nacht im Eisschrank stehen gelassen und zeigt infolgedessen einen zu geringen Gehalt an Sauerstoff. Der Ammoniakgehalt ist zu hoch, was daher kommt, daß das Salz mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen wurde. Selbst dann, wenn man mit Wasser allein auswäscht, kann nicht alles Ammoniak weggewaschen werden, was die Analysen der Ammoniumtriperoxyuranate zeigen werden. Außerdem werden die Salze beim Auswaschen mit Wasser etwas schmierig und klebrig, weshalb letzte Operation fortan unterlassen wurde. Beim Triperoxysalz wird gezeigt, daß das überschüssige, adhärierte Ammoniak durch Stehenlassen über Phosphorpentoxyd entfernt werden kann, wobei allerdings eine Abspaltung von Sauerstoff nicht zu vermeiden ist.

Die folgenden Salze wurden lufttrocken analysiert, also nicht über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd getrocknet.

An. No. 2. Analyse von $NH_4UO_5 : 2{,}5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0968 n	ccm $Na_2S_2O_3$ 0,0983 n	% O gef.	% O ber.
0,2690	19,9	—	5,73	6,29
0,2002	—	13,7	5,38	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,2265	0,1607	62,56	62,5

g Subst.	ccm HCl vorg. 1,057 n	ccm KOH zur. t. 0,236 n	ccm HCl verbr. 1,057 u	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,6389	10,0	34,0	1,98	5,91	4,73

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 1,2 : 1 : 1,4 : 2,3
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 2,5

An. No. 3. Analyse von $NH_4UO_5 : 3\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0968 n	% O gef.	% O ber.
0,1036	8,2	6,13	6,14

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,1147	0,0791	60,81	61,06

g Subst.	ccm HCl vorg. 1,057 n	ccm KOH zur. t. 0,236 n	ccm HCl verbr. 1,057 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber
0,4465	10,0	37,1	1,24	5,30	4,62

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 1,2 : 1 : 1,5 : 2,9
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 3

2. Kaliumsalz.

Darstellung.

Das analoge neutrale Kaliummonoperoxyuranat ist sehr schwer in rein kristallinischer Form zu erhalten.

Man gibt zu einer Lösung von 5 g Uranylnitrat in 3 ccm Wasser eine Mischung von 2,2 g Ätzkali in 2 ccm Wasser und 3 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd. Nach längerem Schütteln erhält man einen grünen Niederschlag. Schöner kristallisiert erhält man das Salz, wenn man 2,4 g Ätzkali in 2 ccm Wasser gelöst anwendet. Man erhält so eine rote Lösung. Dazu läßt man nun langsam ungefähr 0,8 ccm gesättigte Lösung von Uranylnitrat zufließen und schüttelt kräftig. Es fällt ein schön kristallisierter, grüner Niederschlag von Stäbchen aus.

Die Kaliumsalze müssen sehr gut mit Wasser ausgewaschen werden, da sonst stets ein zu hoher Alkaligehalt gefunden und so eine falsche Verhältniszahl erzielt wird. Auch hier wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und am gleichen Tage analysiert.

Analysenresultate.

Das Uran wurde vom Kalium mit Schwefelammonium getrennt. Die zur Analyse bestimmte Substanzmenge wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure

übergossen und einige Zeit unter ganz schwacher Erwärmung stehen gelassen Die überschüssige Säure wurde auf dem Wasserbade oder über kleiner Flamme abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelammonium versetzt. Nach ungefähr einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abfiltriert.

Das Uranylsulfid (UO_2S) wurde dann im Rosetiegel (oder Platintiegel) an der Luft über einem starken Bunsenbrenner geglüht und als Uranoxyduloxyd gewogen. Zur Kontrolle wurde auch hier letzteres im Wasserstoffstrom zu Urandioxyd reduziert und als solches zur Wägung gebracht[1]. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand getrocknet, und so das Kalium als Chlorkalium gewogen.

An. No. 4. Analyse von $KUO_5 : 1{,}5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,3374	23,5	5,67	6,24

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3582	0,2517	61,95	62,00

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3582	0,0795	11,65	10,18

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 1,1 : 1 : 1,4 : 1,3
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 1,5

[1] Vgl. Uranbestimmung beim Ammoniumsalz.

An. No. 5. Analyse von $KUO_5 : 2\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1218	9,0	6,02	6,10
0,3217	23,2	5,87	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4168	0,2867	60,65	60,58

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4168	0,0900	11,33	9,94

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. $= 1{,}1 : 1 : 1{,}5 : 1{,}6$
ber. $= 1 : 1 : 1{,}5 : 2$

An. No. 6. Analyse von $KUO_5 : 2\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1882	13,5	5,84	6,10
0,1710	12,2	5,81	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,5025	0,3456	60,64	60,58

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,5025	0,0996	10,40	9,94

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 1,1 : 1 : 1,4 : 1,9
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 2

Dieses Salz wurde bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd getrocknet, und analysiert.

An. No. 7. Analyse von $KUO_5 : 2\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2108	15,2	5,87	6,10
0,3207	23,0	5,84	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,5257	0,3619	60,7	60,58

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,5257	0,1088	10,86	9,94

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 1,1 : 1 : 1,4 : 1,8
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 2

An. No. 8. Analyse von $KUO_5 : 3\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2029	13,3	5,34	5,83
0,2050	13,3	5,28	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4857	0,3223	58,51	57,93

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4857	0,1206	13,03	9,51

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 1,4 : 1 : 1,4 : 1,9
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 3

Dieses Salz war zu wenig ausgewaschen (vgl. oben). Der zu hohe Kaligehalt bewirkt, daß der Wassergehalt, der nur aus der Differenz bestimmt wurde, zu niedrig ausfiel. Es wurde erst nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur im trockenen Zustande analysiert.

Getrocknete Salze:

Salz von Analyse No. 6 getrocknet über Phosphorpentoxyd.

An. No. 9. Analyse von $KUO_5 : 1\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0968 n	% O gef.	% N ber.
0,3411	24,7	5,61	6,39
0,1891	13,6	5,57	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,7215	0,5227	63,88	63,49

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,7215	0,1614	11,74	10,42

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 1,1 : 1 : 1,3 : 0,7
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 1

Über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verliert das $KUO_5 : 2\ H_2O$ 1 Mol. Wasser, und dem Salz ist die Mol. Formel $KUO_5 : H_2O$ zuzuschreiben. Es ist daraus zu schließen, daß die Salze der Formel KUO_5 echte Peroxyde sind und nicht solche, die allen aktiven Sauerstoff als Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerung enthalten, da der Wassergehalt für eine Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerung nicht genügt.

Da die lufttrockenen Salze beim weiteren Trocknen, z. B. über Phosphorpentoxyd, Wasser verlieren, ohne aktiven Sauerstoff in äquivalenter Menge abzugeben, so ist ein Teil des Wassers als solches und nicht als Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß aller Wasserstoff als Wasser und nicht als Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist.

3. Natriumsalz.

Das Natriumsalz dieser Gruppe ist in sehr schön kristallinischer Form leicht zu erhalten. .

Darstellung:

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Mischung von 3 ccm 30 % Wasserstoffsuperoxyd und 0,8 g Ätznatron, welche ihrerseits in 3 ccm Wasser gelöst sind. Eine weitere langsame Zugabe von 0,8 g Ätznatron, gelöst in 3 ccm Wasser, fällt das Salz als reine Oktaëder. Wenn die überstehende Lösung sich zu klären beginnt, ist das richtige Mengenverhältnis erzielt. Das reine Salz hat, wie das entsprechende Kaliumsalz, eine grünlicheFärbung.

Eine allgemeine, außerordentlich sichergehende Darstellungsart für die Salze aller Uranperoxysäuren, besonders auch der Monooxysäure (HUO_5), ist die, daß man 5 g Uranylnitrat mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt und nun langsam Alkali zugibt. Bei einem gewissen Gehalt von Alkali tritt eine tiefrote Lösung ein, welche mit mehr Alkali allmählich hellgelb wird. Läßt man diese Lösungen über Schwefelsäure, eventuell im Vakuumexsikkator stehen, so kristallisieren je nach dem Gehalt an Alkali, die Salze aller Peroxyuransäuren aus.

Das Natriummonoperoxyuranat erhält man so leicht, indem man 5 g Uranylnitrat in 5 ccm Wasser löst, diese Lösung mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt und dazu unter Schütteln so lange eine konzentrierte Lösung von Ätznatron zusetzt, bis Lösung eintritt, was ungefähr mit 2 g Ätznatron geschieht. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren über Schwefelsäure schöne Oktaëder aus.

Die Salze der Monoperoxysäure sind sehr leicht zersetzlich und verlieren beim Evakuieren 1 Mol. O_2, was auch bei obiger Darstellung beobachtet wurde und was die Analyse auch zeigen wird.

Analysenresultate.

Die Trennung von Natrium und Uran ist analog der des Kaliums.

An. No. 10. Analyse von $NaUO_5 : 2{,}5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1308	9,7	5,84	6,21
0,2755	20,3	5,80	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4575	0,3236	62,36	61,69

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,4575	0,0690	5,94	5,96

Verhältnis: $Na : U : O : H_2O$ gef. $= 1{,}0 : 1 : 1{,}4 : 2{,}4$
ber. $= 1 : 1 : 1{,}5 : 2{,}5$

An. No. 11. Analyse von $NaUO_5 : 3\ H_2O$

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1628	12,2	5,90	6,07

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,7178	0,4958	60,90	60,29

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,7178	0,0985	5,41	5,83

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 0,9 : 1 : 1,4 : 3,0
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 3

An. No. 12. Analyse von $NaUO_5 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0.0984 n	% O gef.	% O ber.
0,0767	5,10	5,23	5,80

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3628	0,2381	57,86	57,67

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,3628	0,0606	6,58	5,57

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 1,2 : 1 : 1,4 : 3,8
ber. = 1 : 1 : 1,5 : 4

Obiges Salz wurde aus der roten Lösung über Schwefelsäure erhalten.

Getrocknete Salze:

Salz von Analyse No. 11 über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

An. No. 13. Analyse von $NaUO_5 : 1{,}5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2951	18,8	5,02	6,51
0,1931	12,3	5,01	

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,6158	0,1049	6,71	6,25

Verhältnis von Na : O gef. = 1 : 1,1
ber. = 1 : 1,5

Salz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 14. Analyse von $NaUO_5 : 1{,}5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1872	10,9	4,58	6,51
0,2832	15,8	4,39	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,7323	0,5460	65,74	64,70

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,7323	0,1056	5,68	6,25

Verhältnis: $Na : U : O : H_2O$ gef. $= 0{,}9 : 1 : 1 : 1{,}8$
ber. $= 1 : 1 : 1{,}5 : 1{,}5$

Die Salze der Monoperoxysäure sind sehr zersetzlich, woraus der geringe Sauerstoffgehalt zu erklären ist. Die getrockneten Salze haben also die Mol.-Formel $NaUO_5 : 1{,}5\ H_2O$.

4. Lithiumsalz.

Darstellung.

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Gibt man dazu eine Mischung von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,8 g Lithiumhydroxyd in 15 ccm Wasser, so entsteht eine klare Lösung. Aus dieser gelben Lösung fällt beim Stehen über Schwefelsäure im Eisschrank ein kristallinischer Niederschlag aus.

Analysenresultate.

Das Uran wurde vom Lithium ebenfalls mit Schwefelammonium getrennt.

Letzteres wurde als Uranoxyduloxyd gewogen.

Das Lithiumsalz wurde in dem schwach schwefelsauren Filtrat eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, getrocknet, nach Zusatz von etwas Ammoniumsulfat bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Sulfat gewogen.

An. No. 15. Analyse von $LiUO_5 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1696	9,40	4,36	6,04

g Subst.	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,6717	0,4702	59,38	59,98

g Subst.	g Li_2SO_4	% Li gef.	% Li ber.
0,6717	0,0943	1,79	1,77

Verhältnis: $Li : U : O : H_2O$ gef. $= 1 : 1 : 1{,}1 : 4{,}6$
ber. $= 1 : 1 : 1{,}5 : 4$

Das Salz hat etwas Sauerstoff verloren.

5. Eigenschaften.

Die Monoperoxyuranate sind hellgrün bis hellgelb gefärbt. Mit einem Überschuß von Alkali erhält man zuerst eine Vertiefung der Gelbfärbung bis zum Rot und eine darauffolgende hellere Färbung. Diese letztere wird beim Erwärmen etwas vertieft, geht aber in der Kälte wieder zurück[1].

Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering; sie unterscheiden sich dadurch von den Salzen der anderen Gruppen. In verdünnten Säuren sind diese langsam löslich. In ganz verdünnten Säuren wird zuerst ein weißer Niederschlag von UO_4 ausgeschieden, welcher

[1] Bildung von Salzen der Säure H_2UO_4 vgl. Clemens Zimmermann, Ann. **232**, 273 u. a.

mit verdünnter Essigsäure quantitativ ist, d. h. wird dieser Niederschlag abfiltriert, so kann im Filtrat kein Uran mehr nachgewiesen werden. Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine hellgelbe Lösung.

Die Salze färben sich an der Luft, zum Unterschied von allen anderen Uranperoxyden, nicht rot. Im Exsikkator dunkeln sie zwar etwas, d. h. die grüne Färbung verschiebt sich nach gelb hin und die Gelbfärbung wird etwas vertieft, jedoch außerordentlich langsam, im Verlauf von Wochen. Beim Glühen werden alle Salze dunkler gefärbt, d. h. die gelbe Farbe wird nach rot verschoben. Die Ammoniumsalze werden ganz dunkelrot[1] gefärbt, und diese Färbung bleibt in der Kälte nach einem kleinen Rückgang bestehen.

Das Ammoniummonoperoxyuranat bildet gut ausgebildete, scheerenartige Kristalle und ist hellgelb gefärbt.

Das Kaliumsalz ist grün gefärbt und besteht aus stäbchenförmigen Kristallen.

Auch das Natriumsalz hat eine grüne Färbung und besteht aus gut ausgebildeten Oktaëdern.

Die Kristalle des Lithiummonoperoxyuranats zeigt eine prismenförmige Struktur und ist ganz hellgelb gefärbt.

Darstellung der Diperoxyuranate.

1. Kaliumsalz.

Darstellung.

Die Diperoxyuranate entstehen nach folgender Reaktionsgleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + 4\,XOH + 2\,H_2O_2 = X_2UO_6 + 2\,XNO_3 + 4\,H_2O.$$

Löst man 5 g Uranylnitrat in 5 ccm Wasser und gibt dazu eine Mischung von 2,9 g Ätzkali, gelöst in

[1] Chem. C.-Bl. 80, 264 (1909 I).

5 ccm Wasser, und 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd, am besten so, daß man zuerst eine Mischung von 1,9 g Ätzkali, d. h. $^2/_3$ der Gesamtmenge Alkali, mit 3 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd zugibt und den Rest des Alkali langsam, unter gutem Schütteln, nachgibt. Nach kurzem Stehen in einer Kältemischung kristallisieren aus der tiefroten Lösung schöne nadelförmige Kristalle aus.

Analysenresultate.

Die Analyse wurde in der gleichen Weise wie beim entsprechenden Monoperoxyuranat ausgeführt.

An. No. 16. Analyse von $K_2UO_6 : 5\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2171	15,2	5,70	6,36
0,1983	14,1	5,79	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,2613	0,1388	46,85	47,43

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,2613	0,0822	16,68	15,57

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. $= 2{,}1 : 1 : 1{,}8 : 5{,}1$
ber. $= 2 : 1 : 2 : 5$

An. No. 17. Analyse von $K_2UO_6 \cdot 5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1221	9,6	6,19	6,36
0,2258	17,3	6,03	

g Subst.	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,2736	0,1535	47,59	47,43

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,2736	0,0845	16,21	15,57

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. $= 2{,}1 : 1 : 1{,}9 : 4{,}8$
ber. $= 2 : 1 : 2 : 5$

An. No. 18. Analyse von $K_2UO_6 : 7\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2763	16,3	4,81	5,94
0,3069	18,3	4,86	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4319	0,2235	45,63	44,26

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4319	0,1155	14,03	14,53

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 1,9 : 1 : 1,6 : 6,8
ber. = 2 : 1 : 2 : 7

An. No. 19. Analyse von $K_2UO_6 : 8\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	ccm $Na_2S_2O_3$ 0,0983 n	% O gef.	% O ber.
0,3219	—	23,8	5,81	5,75
0,4640	31,9	—	5,60	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4960	0,2377	42,25	42,83

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4960	0,1317	13,93	14,06

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,0 : 1 : 2,1 : 8,4
ber. = 2 : 1 : 2 : 8

An. No. 20. Analyse von $K_2UO_6 : 9\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2729	18,9	5,64	5,57

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4912	0,2336	41,93	41,49

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4912	0,1274	13,61	13,62

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,0 : 1 : 2,0 : 8,7
ber. = 2 : 1 : 2 : 9

An. No. 21. Analyse von $K_2UO_6 : 9\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2577	16,7	5,28	5,57

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3305	0,1546	41,24	41,49

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3305	0,1001	15,89	13,62

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,4 : 1 : 1,9 : 8,4
ber. = 2 : 1 : 2 : 9

Dieses Salz war zu wenig ausgewaschen.

An. No. 22. Analyse von $K_2UO_6 : 10\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	ccm $Na_2S_2O_3$ 0,0983 n	% O gef.	% O ber.
0,2756	—	17,8	5,08	5,40
0.2791	17,1	—	4.99	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,6158	0,2789	39,93	40,22

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,6158	0,1577	13,44	13,20

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 2,1 : 1 : 1.9 : 10,2
ber. = 2 : 1 : 2 : 10

An. No. 23. Analyse von $K_2UO_6 : 16\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	ccm $Na_2S_2O_3$ 0,0983 n	% O gef.	% O ber.
0,5621	32,3	—	4,68	4,57
0,9384	—	51,6	4,32	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4736	0,1822	33,92	34,02

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4736	0,1056	11,70	11,17

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,1 : 1 : 2,1 : 15,8
ber. = 2 : 1 : 2 : 16

Aus obigen zahlreichen Analysen ersieht man, daß die Verhältniszahlen das gut kristallisierte Salz als K_2UO_6 identifizieren. Die Ursache des Wechsels im Wassergehalt zwischen 5 und 16 Mol. Wasser ist in der außerordentlich großen Hygroskopie des Salzes zu suchen.

Getrocknete Salze:

Salz von Analyse No. 23 über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 24. Analyse von $K_2UO_6 : 2\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2079	15,9	6,23	7,13

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3730	0,2267	53,59	53,14

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3730	0,1318	18,54	17,45

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,1 : 1 : 1,7 : 1,7
ber. = 2 : 1 : 2 : 2

Salz von Analyse No. 22 über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 25. Analyse von $K_2UO_6 : 2\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2072	15,8	6,21	7,13
0,1804	13,7	6,19	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3599	0,2153	52,75	53,14

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3599	0,1191	17,37	17,45

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 2,0 : 1 : 1,8 : 2.4
ber. = 2 : 1 : 2 : 2

Salz von Analyse Nr. 23 über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 26. Analyse von $K_2UO_6 : 2\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1593	11,9	6,08	7,13
0,3112	23,2	6,07	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4090	0,2449	52,8	53,14

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4090	0,1377	17,67	17,45

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 2,1 : 1 : 1,7 : 2,3
ber. = 2 : 1 : 2 : 2

Nach den Analysen der getrockneten Salze muß man dem Kaliumsalz der Diperoxysäure die Molekularformel $K_2UO_6 : 2\,H_2O$ zuschreiben.

2. Natriumsalz.

Darstellung.

Das Natriumsalz der Diperoxysäure ist sehr schwer zu isolieren, da sowohl, im Gegensatz zu dem entsprechenden Kalisalze, das Natriummonoperoxyuranat ($NaUO_5$), sowie auch das Natriumtetraperoxyuranat (Na_4UO_8), d. h. die Grenzsalze mit mehr und weniger Sauerstoffgehalt sehr unlöslich sind, und somit als Verunreinigung leicht mitausfallen. Es ist mit großer Mühe gelungen, das Natriumdiperoxyuranat bei zwei Darstellungsmethoden in rein kristallinischem Zustande zu erhalten.

Man löst 5 g Uranylnitrat in 3 ccm Wasser. Dazu gibt man eine Mischung von 2,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 1,8 g Ätznatron, gelöst in 3 ccm Wasser. Es ist hierbei zu beobachten, daß keine Lösung eintritt, selbst nicht vorübergehend. — Unterschied

von der zweiten Methode der Darstellung. — Die plättchenförmigen Kristalle sind tiefrot gefärbt.

Variiert man dabei die Wasserstoffsuperoxydzugabe, so erhält man mitunter Lösungen, aus denen dann das Natriummonoperoxyuranat ausfällt. Vergrößert man den Natronlaugezusatz, so fällt immer mehr und mehr ein Gemisch mit Natriumtetraperoxyuranat aus.

Die zweite Methode ist die, daß man, wie oben erwähnt, aus roten Lösungen das Salz auskristallisieren läßt. Man löst 5 g Uranylnitrat in 5 ccm Wasser, gibt dazu 5 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd und solange eine Lösung von konzentrierter Natronlauge, bis Lösung eintritt. Dies ist der Fall bei Zugabe von ungefähr 2 g Ätznatron. Gibt man zu dieser Lösung $^1/_3$ der oben gebrauchten Lösung, also 0,7—0,8 g Ätznatron in etwas Wasser gelöst, so wird die Lösung etwas heller, und daraus kristallisiert über Schwefelsäure das reine Natriumdiperoxyuranat (Na_2UO_6) aus.

Wie erwähnt, ist diese Darstellungsweise ebenso empfindlich wie die erste. Sowohl Natriummonoperoxyuranat wie Natriumtetraperoxyuranat kristallisieren bei kleinen Verschiebungen der Alkalizugabe leicht aus.

Mitunter erhält man anstatt des Natriumdiperoxyuranats (Na_2UO_6) ein Salz von der Formel $Na_2UO_6 : x\,H_2O_2$, d. h. ein Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungssalz, das beim Liegen an der Luft oder beim Stehen im Exsikkator zu Na_2UO_6 zurückgeht. Auch bei rascher Zersetzung bei Zimmertemperatur im Sommer bildet sich primär Na_2UO_6.

Analysenresultate.

Die Trennung von Uran und Natrium mit Schwefelammonium ist dieselbe wie beim Monoperoxyuranat.

An. No. 27. Ánalyse von $Na_2UO_6 : 5\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1338	11,1	6,53	6,80
0,2190	18,3	6,58	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4713	0,2703	50,57	50,67

Verhältnis: U : O gef. = 1 : 1.9
ber. = 1 : 2

An. No. 28. Analyse von $Na_2UO_6 : 5\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1289	10,9	6,66	6.80
0,2214	18,4	6.54	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4538	0,2645	51.39	50,67

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,4538	0,1114	9,65	9,79

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 1.9 : 1 : 1.9 : 5.1
ber. = 2 : 1 : 2 : 5

An. No. 29. Analyse von $Na_2UO_6 : 2\,H_2O_2, H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2756	44,1	12,60	13,71
0,3189	49,7	12,27	

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,4885	0,2892	—	52,20	51,10
„	—	0,2985	51,83	

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,4885	0,1179	9,51	9,88

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 1,9 : 1 : 3,6 : 3,0
ber. = 2 : 1 : 4 : 3

Man braucht solche Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungssalze nur über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd zu trocknen, um die Muttersalze, also hier Na_2UO_6 zu erhalten. Im obigen Falle wurde dann nur eine Sauerstoffbestimmung gemacht, und man sieht, daß diese mit dem Sauerstoffgehalt von $Na_2UO_6 : 3\,H_2O$ übereinstimmt.

An. No. 30. Analyse von $Na_2UO_6 : 3\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1316	12,6	7,54	7,36

Getrocknete Salze.

Salz von Analyse No. 27 über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 31. Analyse von $Na_2UO_6 : 1\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0.0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1236	9,2	5,86	8,03
0,1986	14,7	5,83	

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,3835	0,2652	—	60,97	59,83
„	—	0,2796	61,80	

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,3835	0,1206	12,39	11,57

Verhältnis: $Na : U : O : H_2O$ gef. $= 2{,}1 : 1 : 1{,}4 : 0{,}9$
ber. $= 2 : 1 : 2 : 1$

Da wahrscheinlich der Verlust an Sauerstoff des Salzes beim Stehen über Schwefelsäure sich am meisten im Wassergehalt bemerkbar machen wird, und dieser aus der Differenz bestimmt wurde, so können wir aus obigen Zahlen schließen, daß Na_2UO_6 wasserfrei zu erhalten sein müßte. Da das Salz außerordentlich zersetzlich ist, wurde hier sehr viel Sauerstoff abgespalten.

3. Rubidiumsalz.

Darstellung.

Zur Darstellung des Rubidiumsalzes der Diperoxyuransäure wurden 5 g Uranylnitrat in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu wird eine Mischung von 3 g Rubidiumhydroxyd, gelöst in 2 ccm Wasser, und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und 2 g Rubidiumhydroxyd in 1 ccm Wasser langsam unter Schütteln zugegeben. Es tritt hierbei keine Lösung ein.

Analysenresultate.

Die Trennung des Urans vom Rubidium, wurde mit Schwefelammonium vorgenommen. Das Uran wurde als Urandioxyd bestimmt. Das Rubidiumsalz wurde in dem Filtrat eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, getrocknet und, nach Zugabe von einigen Kriställchen Ammoniumsulfat, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Sulfat gewogen.

An. No. 32. Analyse von $Rb_2UO_6 : 3\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1585	9,2	4,58	5,72
0,1556	8,7	4,40	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4853	0,2310	41,97	42,62

g Subst.	g Rb_2SO_4	% Rb gef.	% Rb ber.
0,4853	0,2524	33,30	30,56

Verhältnis: $Rb : U : O : H_2O$ gef. = 2,2 : 1 : 1,6 : 2,7
ber. = 2 : 1 : 2 : 3

Obiges Salz ist außerordentlich zersetzlich. Es fing zu Beginn der Wägung an, sich unter Flammenerscheinung zu zersetzen und wurde nur durch Eintauchen in Eiswasser zum Teil erhalten.

4. Lithiumsalz.

Darstellung.

Gibt man zu den bei der Darstellung des Monoperoxyuranates angewandten Mengenverhältnissen, also zu 5 g Uranylnitrat, gelöst in 5 ccm Wasser und einer Mischung von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,8 g Lithiumhydroxyd in 15 ccm Wasser, noch weitere 0,3 g Lithiumhydroxyd in 5 ccm Wasser, so wird die gelbe Färbung der Lösung nach der roten Färbung hin verschoben. Aus dieser Lösung wurde ebenfalls ein schöner, kristallinischer, dunkelroter, aus kleinen Oktaedern bestehender Kristallbrei erhalten, der sehr löslich in Wasser ist. Es war jedoch nicht die genügende Menge zur Analyse vorhanden.

5. Eigenschaften.

Obige Salze der Diperoxyuransäure H_2UO_6 fallen aus tiefdunkelroten Lösungen als rotgelbe Salze aus. Sie sind jedoch in Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Färbung der Lösung wird beim Erwärmen etwas vertieft (unter Aufbrausen der Lösung). In verdünnten Säuren außer Essigsäure sind auch diese Salze löslich, besonders beim schwachen Erwärmen. Durch ganz verdünnte Säuren wird auch hier zuerst ein weißer Niederschlag von UO_4 ausgeschieden, welcher mit verdünnter Essigsäure quantitativ ist. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird die Lösung heller. Mit Alkali erhält man eine

heller gefärbte Lösung. Beim Natriumsalz erhält man bei einem gewissen Gehalt an Alkali einen Niederschlag von Natriumtetraperoxyuranat Na_4UO_8, welches außerordentlich unlöslich ist.

Beim Liegen an der Luft werden diese Salze dunkelrot, und zwar unter Wasseraufnahme, und zerfließen schließlich. Im Exsikkator erhält man dunkelbraune, trockene Salze. Beim Glühen erhält man auch hier eine Dunkelfärbung, welche beim Erkalten etwas zurückgeht.

Alle Diperoxyuranate fallen als braunrote Niederschläge aus, das Kaliumsalz in nadelförmigen Kristallen, das Natriumsalz in Plättchen, das Lithiumsalz in Oktaedern.

Darstellung der Triperoxyuranate.

1. Ammoniumsalz.

Darstellung.

Die Triperoxyuranate entstehen nach folgender Reaktionsgleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2{,}5\ H_2O_2 + 5\ XOH = X_3UO_7 + 2\ XNO_3 + 5\ H_2O.$$

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Mischung von 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 25%igem Ammoniak. Es entsteht eine Lösung. Mit weiteren 120—130 ccm 25%igem Ammoniak bildet sich zuerst ein Öl, das in 1—2 Stunden sich in Oktaeder umlagert.

Analysenresultate.

Die Analysenmethode ist beim Ammoniummonoperoxyuranat angegeben worden. Die ersten Analysen dieses Salzes ergaben die Verhältniszahl:

$$NH_4 : U : O : H_2O = 3{,}6 : 1 : 2{,}0 : 0.$$

Erst nach längeren Untersuchungen konnte die Ursache der Abweichung des Verhältnisses von Ammoniak zu Uran von ganzzahligen Werten dadurch erklärt werden, daß ein im Phosphorpentoxyd-Exsikkator getrocknetes Salz die Molekularformel $(NH_4)_3UO_7$ lieferte. Man kann daher annehmen, daß der zu hohe Ammoniakgehalt durch adsorbiertes Ammoniak hervorgerufen ist, und daß sich dieses erst bei längerem Stehen im Phosphorpentoxyd-Exsikkator abspaltet. Ein Auswaschen des Ammoniaks durch Wasser war unmöglich, da hierbei das anfänglich schön kristallisierte Salz bald klebrig wurde. Das Urandioxyd ist infolge der Anwesenheit von Ammoniak, wie früher, gewöhnlich grün anstatt schwarz gefärbt[1]

An. No. 33. Analyse von $(NH_4)_3UO_7$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,3512	33,3	7,59	—

g Subst.	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,7660	0,5293	58,61	—

g Subst.	ccm HCl vorg. 0,1124 n	ccm KOH zur. t. 0,0862 n	ccm HCl verbr. 0,1124 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,8888	70,0	2,15	68,35	15,59	—

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 3,5 : 1 : 1.9 : 0
ber. = 3 : 1 : 2,5 : 0

[1] Vgl. J. Americ. chem. Soc. **23**. 685.

An. No. 34. Analyse von $(NH_4)_3UO_7$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1533	15,2	7,81	—

g Subst.	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,2659	0,1835	58,54	—

g Subst.	ccm HCl vorg. 1.88 n	ccm KOH zur. t. 0,2315 n	ccm HCl verbr. 1.88 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,5593	10,0	32,3	2,52	15,28	—

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 3,5 : 1 : 2,0 : 0
ber. = 3 : 1 : 2,5 : 0

Bei obigen beiden Analysen wurde also ein zu hoher Ammoniakgehalt gefunden. Die folgenden Analysen, die mit im Phosphorpentoxyd-Exsikkator getrockneten Salzen ausgeführt wurden, zeigen den richtigen Ammoniakgehalt.

An. No. 35. Analyse von $(NH_4)_3UO_7$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1717	15,5	7,11	9,89
0,1603	14,4	7,07	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,2817	0,1955	61,19	58,95

g Subst.	ccm HCl vorg. 1,88 n	ccm KOH zur. t. 0,2315 n	ccm HCl verbr. 1,88 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,6972	10,0	31,3	2,75	13,38	13,38

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 2,9 : 1 : 1,7 : 0
ber. = 3 : 1 : 2,5 : 0

An. No. 36. Analyse von $(NH_4)_3UO_7$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1813	15,5	6,73	9,89
0,3013	25,4	6,64	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3639	0,2561	62,05	58,95

g Subst.	ccm HCl vorg. 1,88 n	ccm KOH zur. t. 0,2315 n	ccm HCl verbr. 1,88 n	% NH_4 gef.	% NH_4 ber.
0,4417	10,0	35,7	1,74	13,36	13,38

Verhältnis: $NH_4 : U : O : H_2O$ gef. = 2,8 : 1 : 1,6 : 0
ber. = 3 : 1 : 2,5 : 0

Wir ersehen hieraus, daß bei längerem Stehen außer Ammoniak auch Sauerstoff abgespalten wird.

Die Analogie mit dem entsprechenden Kaliumsalz weist aber auf die Richtigkeit der angenommenen Formel $(NH_4)_3UO_7$ hin.

Ein weiteres, gut kristallisiertes Ammoniumsalz kann man darstellen, indem man zu 5 g Uranylnitrat, gelöst in 5 ccm Wasser, eine Mischung von 20 ccm 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 25 %igem Ammoniak zugibt. Es entsteht eine rote Lösung. Nach Zugabe von 85 ccm 25 %igem Ammoniak entsteht zunächst ein Öl, das sich jedoch in der Kältemischung in 1—2 Stunden in schöne, nadelförmige Kristalle umlagert. Analysenzahlen können von diesem Salz noch nicht gegeben werden, da es sich sehr rasch zersetzte und auf der Wage explosionsartig verpuffte. Man kann aus den Eigenschaften des Salzes — hellgrüne Farbe, an der Luft sich rasch rötend, explosiv — schließen, daß ein Ammoniumperoxyuranat vorlag. Da kein Kälteraum zur Verfügung stand, in dem die Darstellung und Wägung bei 0° vorgenommen werden konnte, wurde auf die weitere Darstellung einstweilen verzichtet.

2. Kaliumsalz.

Darstellung.

5 g Uranylnitrat wurden in 5 ccm Wasser gelöst und dazu eine Mischung von 5 ccm 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd und 3,2 g Ätzkali, in 6 ccm Wasser gelöst, gegeben. Es entsteht eine blutrote Lösung. Daraus kristallisieren zuerst nadelförmige Gebilde aus, dann lagert sich das gelbe Salz in ein rotes um. Innerhalb 3—4 Wochen erhält man schöne, rote, tafelförmige Kristalle.

Die Trennung von Uran und Kalium wurde wie oben beim Monoperoxysalz mit Schwefelammonium ausgeführt

An. No. 37. Analyse von $K_3UO_7 : 4\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0.1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1848	12,9	5,69	7,41
0,2034	14,2	5,69	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber
0,6722	0,3390	44,47	44,17

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,6722	0,2509	19,59	21.75

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef $= 2.7 : 1 : 1.9 : 5.2$
ber. $= 3 : 1 : 2.5 : 4$

Durch das lange Stehen in Lösung hat das Salz Sauerstoff abgespalten, der Wassergehalt ist deshalb etwas zu hoch.

Bei sehr günstigen Bedingungen fällt bei kleiner Vermehrung der Wasserstoffsuperoxydzugabe ein reichlicher, roter Niederschlag von in Plättchen eingehüllten Nädelchen aus, der am Darstellungstage selbst noch zur Analyse gebracht werden kann.

An einem solchen Kaliumtriperoxyuranat mit Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerung konnte nur eine

ungefähre Sauerstoffbestimmung gemacht werden, da es sich zum Teil unter explosionsartiger Verpuffung auf der Wage zersetzte.

Der ungefähre Sauerstoffgehalt des ursprünglichen Salzes ist:

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.
0,2576	31,4	9,59

An. No. 38. Analyse von $K_3UO_7 : 5\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,3922	23,7	4,76	7,17
0,1960	11,4	4,58	

g Subst.	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,8726	0,4422	42,99	42.74

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,8726	0,3643	21,91	21,05

Verhältnis. K : U : O : H_2O gef. = 3,1 : 1 : 1,7 : 5,3
ber. = 3 : 1 : 2,5 : 5

Der Sauerstoffgehalt ist hier infolge der Zersetzung viel zu gering. Dagegen weist das Verhältnis

von Kalium zu Uran auf die Molekularformel K_3UO_7 hin.

3. Eigenschaften.

Die Salze der Molekularformel K_3UO_7 sind gelb bis braun gefärbt. Sie sind in verdünnten Säuren löslich, außer in verdünnter Essigsäure, durch die ein weißer Niederschlag von UO_4 ausgeschieden wird. An der Luft geben nur die Salze, die Wasserstoffsuperoxyd angelagert haben, Rotfärbung. Beim Glühen an der Luft werden alle Salze rot.

Das Ammoniumtriperoxyuranat kristallisiert in gelben Oktaedern aus.

Das Kaliumsalz bildet braunrote, tafelförmige Kristalle.

Darstellung der Tetraperoxyuranate.

In der Folge sollen noch die Salze einer vierten Peroxyuransäure beschrieben werden, die Salze der Tetraperoxysäure H_4UO_8. Diese sind nicht immer leicht direkt zu erhalten, sondern sie müssen erst aus den Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungssalzen dieser Säure durch Trocknen im Exsikkator oder durch Liegenlassen an der Luft in solche übergeführt werden.

Darstellung.

Die Tetraperoxyuranate entstehen nach folgender Reaktionsgleichung:

$$UO_2(NO_3)_2 + 6\,XOH + 3\,H_2O_2 = X_4UO_8 + 2\,XNO_3 + 6\,H_2O.$$

1. Kaliumsalz.

Das Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt des Kaliumsalzes ist außerordentlich unlöslich. Es fällt da-

her leicht aus. Das Kaliumtetraperoxyuranat kristallisiert zwar auch direkt aus Lösungen in tiefroten Würfeln aus, aber auch nur bei dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte. Die Umlagerung geht hier in der Lösung langsam vor sich.

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Mischung von 6 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 6 g Ätzkali, gelöst in 10 ccm Wasser.

Die Trennung von Uran und Kalium mit Schwefelammonium ist beim Monoperoxysalz beschrieben worden.

An. No. 39. Analyse von $K_4UO_8 : 12\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,4806	25,7	4,36	6,49

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,5470	0,3861	32,28	32,26

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,5470	0,4674	23,26	21,18

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. $= 4{,}4 : 1 : 2{,}0 : 11{,}8$
ber. $= 4 : 1 : 3 : 12$

Man erkennt daraus, daß das Salz Sauerstoff abgespalten hat und, da es zu wenig ausgewaschen war, der Kaliumgehalt zu groß gefunden wurde.

Darstellung des Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsproduktes.

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Gibt man dazu eine Mischung von 4 g Ätzkali, in 5 ccm Wasser gelöst, und 14 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd, so fällt das Salz als grüner Niederschlag in Oktaedern aus.

Dasselbe Salz kann man auch erhalten, ausgehend von Kaliumuranat $K_2U_2O_7$, durch Hinzufügen der berechneten Menge Alkali und von Wasserstoffsuperoxyd bis zur Grünfärbung. Diese tritt ganz plötzlich ein.

Analysenresultate.

Uran und Kalium wurde bei diesen Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukten zum Teil mit Schwefelammonium, wie beim Monoperoxyuranat beschrieben, getrennt (s. Analysen No. 40, 41, 42, 45, 46 und 47).

Zum Teil wurde eine neue Trennungsmethode von Alkali und Uran angewendet, die auf der Unlöslichkeit der Peroxyuranate in verdünnter Essigsäure und sehr verdünnter Salzsäure beruht. Diese soll nun beschrieben und angewendet werden.

Fügt man zu Alkaliperoxyuranaten verdünnte Essigsäure, bis die Lösung sauer reagiert, und läßt solange stehen, bis der weiße Niederschlag sich abgesetzt hat, so kann durch einfache Filtration das Alkali vom Uran quantitativ getrennt werden. Das Alkali wird nun als Chlorid oder Sulfat, das Uran als Urandioxyd bestimmt. Diese letzteren Bestimmungen sind oben beim Monoperoxysalz beschrieben worden (Anw. s. Analysen No. 43, 44).

Zweitens kann das Uran mit Kaliumpermanganat und das Alkali mit Essigsäure oder Salzsäure titriert werden (s. Analyse No. 52).

Zu diesem Zwecke reduziert man die Substanz für

die Uranbestimmung mit Zink und Schwefelsäure unter Anwendung eines Bunsenventils. Am besten nimmt man einen Überschuß von Zink und dekantiert nach vollständiger Reduktion des Peruranats die Lösung von diesem, spült mit Wasser gut nach und titriert mit Kaliumpermanganat.

Die direkte Titration des Alkalis in der Substanz wird durch einfaches Zufließenlassen von 0,1 normaler Salzsäure oder 0,1 normaler Essigsäure erreicht.

Hier wurde auch versucht, das Peroxyuranat mit überschüssiger Essigsäure zu fällen und die Säure mit Alkali zurückzutitrieren. Diese Methode mußte aber aufgegeben werden, da bereits vor der vollkommenen Neutralisation ein weißer Niederschlag und Rosafärbung der Lösung entsteht und der Farbenumschlag undeutlich ist.

Auch Alkaliuranate lassen sich leicht in der beschriebenen Weise bestimmen. Man fügt die genügende Menge Wasserstoffsuperoxyd unter Kühlung hinzu, versetzt mit Essigsäure, läßt absitzen und filtriert.

An. No. 40. Analyse von $K_4UO_8 : 3\,H_2O_2 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,3868	71,9	15,13	13,77
0,1105	19,7	14,52	
0,1874	33,4	14,51	
0,1362	23,9	14,29	

Urantitration mit Kaliumpermanganat.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% U gef.	% U ber.
0,1362	3,80	33,88	34,21

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,2674	—	0,1080	34,26	34,21
—	0,1043	—	34,39	

Das U_3O_8 wurde hier im Sauerstoffstrom geglüht, und die beiden Uranwerte stimmen deshalb überein.

g Subst.	g K_2SO_4	% K gef.	% K ber.
0,2674	0,1338	22,47	22,46

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 4 : 1 : 6,3 : 6,7
ber. = 4 : 1 : 6 : 7

Obige Analyse zeigt, daß das Salz ein Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt der Formel $2\,K_2O$, UO_3, $7\,H_2O_2$ ist, welche ein Atom Sauerstoff verloren hat. Die Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte sind außerordentlich zersetzlich und gehen in die Tetraperoxysalze der Formel H_4UO_8 über, dasselbe Endprodukt, das man beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd erhält. Man muß daher das Salz:

$$K_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 3\,H_2O$$

schreiben.

An. No. 41. Analyse von $K_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 3\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2238	41,5	15,10	15,70
0,1836	34,0	15,08	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3746	0,1455	34,25	33,44

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3746	0,1566	21,94	21,96

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 3,9 : 1 : 6,6 : 6,7
ber. = 4 : 1 : 7 : 7

An. No. 42. Analyse von $K_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 3\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,2176	40,3	15,08	15,70
0,2405	44,5	15,07	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3120	0,1209	34,17	33,44

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3120	0,1243	20,91	21,96

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 3,7 : 1 : 6,6 : 7,3
ber. = 4 : 1 : 7 : 7

Der Uransulfidniederschlag wurde hier nicht genügend ausgewaschen.

Analyse durch Fällung mit Essigsäure und Wägung des Alkalis als Chlorkalium, des Urans als Urandioxyd.

An. No. 43. Analyse von $K_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 5\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1164	20,2	14,13	14,95

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,3180	—	0,1186	31,64	31,83
—	0,1162	—	32.22	

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3180	0,1294	21,35	20,90

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 4,0 : 1 : 6,6 : 8,8
ber. = 4 : 1 : 7 : 9

Getrocknete Salze.

Salz von Analyse No. 42 nach achttägigem Stehen über Phosphorpentoxyd.

Trennung von Alkali und Uran mittels Essigsäure und Wägung des Urans als U_3O_8 und UO_2, des Kaliums als Chlorkalium.

An. No. 44. Analyse von $K_4UO_8 : H_2O_2 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1410	19,5	11,26	10,17
0,1468	19,7	10,93	

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,2828	—	0,1262	37,85	37,91
0,2596	0,1130	—	38,38	

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,2828	0,1285	23,85	24,89

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 3,8 : 1 : 4.4 : 4.8
ber. = 4 : 1 : 4 : 5

Es ist ein kleiner Verlust an Chlorkalium eingetreten. Die Analyse zeigt, daß Wasserstoffsuperoxyd abgespalten wurde, die Reduktion zu Kaliumtetraperoxyuranat (K_4UO_8) aber noch nicht beendet war.

An. No. 45. Analyse von $K_4UO_8 : H_2O_2 : H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,1018 n	% O gef.	% O ber.
0,1239	16,4	10,78	11,13
0,1666	22,1	10,80	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,3985	0,1875	41,49	41,47

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,3985	0,1937	25,51	27,23

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 3,8 : 1 : 3.9 : 1.8
ber. = 4 : 1 : 4 : 2

Auch hier war die Reduktion noch nicht beendet.

Salz von Analyse No. 42 über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 46. Analyse von $K_4UO_8 : 1\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0968 n	% O gef.	% O ber.
0,1929	22,7	9,11	8,87
0,2528	29,4	9,01	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4920	0,2457	44,03	44,08

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4920	0,2506	26,73	28,94

Verhältnis: $K : U : O : H_2O$ gef. = 3,7 : 1 : 3.1 : 1,8
ber. = 4 : 1 : 3 : 1

Salz von Analyse No. 42 über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 47. Analyse von $K_4UO_8 : H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0968 n	% O gef.	% O ber.
0,1299	14,1	8,41	8,87
0,2787	30,2	8,39	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4325	0,2188	44,61	44,08

g Subst.	g KCl	% K gef.	% K ber.
0,4325	0,2220	26,94	28,94

Verhältnis: K : U : O : H_2O gef. = 3,7 : 1 : 2,8 : 1,7
ber. = 4 : 1 : 3 : 1

Nach obigen Analysen muß dem Kaliumsalz der Tetraperoxysäure H_4UO_8 die Formel $K_4UO_8 : 1\ H_2O$ zugeschrieben werden.

Das Trocknen wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd vorgenommen, und zwar durch Stehenlassen der Exsikkatoren im Eisschrank. Die Salze wurden von Zeit zu Zeit in verschlossenen Wägegläschen gewogen und bei Gewichtskonstanz analysiert. Zum Trocknen sind 14 Tage bis 3 Wochen nötig.

2. Natriumsalz.

Darstellung.

Das entsprechende Natriumtetraperoxyuranat ist außerordentlich unlöslich und infolgedessen sehr leicht zu erhalten.

1. 5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Mischung von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2 g Ätznatron in 5 ccm Wasser; es entsteht eine rote Lösung. Fügt man dazu noch 3 g Ätznatron in 5 ccm Wasser, so wird ein gelber Niederschlag von gabelförmigen Gebilden ausgefällt.

2. Anstatt von Uranylnitrat auszugehen, kann man auch Natriumuranat $Na_2U_2O_7$ benutzen, 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzufügen und die entsprechende Menge Alkali in doppeltem Überschuß.

3. Dieses Salz wurde auch dargestellt mittels Uranylnitrat und Natriumsuperoxyd. 5 g Uranylnitrat wurden in 15 ccm Wasser gelöst und dazu in Eiskochsalzkühlung

5 g Natriumsuperoxyd als Pulver hinzugegeben. Es bilden sich sofort die gabelförmigen Kristalle.

4. 5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Fügt man dazu eine Mischung von 2 g Ätznatron, gelöst in 5 ccm Wasser, und 5 ccm 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine rote Lösung. Fügt man hierzu soviel konzentrierte Natronlauge, bis eine Trübung entsteht und läßt über Schwefelsäure kristallisieren, so erhält man ebenfalls einen kristallinischen Niederschlag.

Analysenresultate.

Die Trennung von Uran und Natrium mit Schwefelammonium ist beim Monoperoxyuranat angegeben worden.

An. No. 48. Analyse von $Na_4UO_8 : 9\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2464	23,6	7,54	7,73
0,4019	38,9	7,62	

g Subst.	g UO_2	g U_3O_8	% U gef.	% U ber.
0,5372	0,2364	—	38,80	38,42
„	—	0,2470	39,00	

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,5372	0,1985	14,56	14,85

Verhältnis: $Na : U : O : H_2O$ gef. = 3,9 : 1 : 2,9 : 8,9
ber. = 4 : 1 : 3 : 9

An. No. 49. Analyse von $Na_4UO_8 : 9\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2042	19,6	7,56	7,73

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,6744	0,2998	39,19	38,42

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,6744	0,2495	14,58	14,85

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 3,8 : 1 : 2,9 : 8,7
ber. = 4 : 1 : 3 : 9

An. No. 50. Analyse von $Na_4UO_8 : 9\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2017	19,5	7,61	7,73

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4509	0,2016	39,42	38,42

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,4509	0,1669	14,58	14,85

Verhältnis: Na : U : O : H_2O gef. = 3,8 : 1 : 2,9 : 8,5
ber. = 4 : 1 : 3 : 9

Getrocknete Salze.

Salz von Analyse No. 48 über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

An. No. 51. Analyse von $Na_4UO_8 : 8\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1723	16,7	7,63	7,96
0,2682	25,7	7,54	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4284	0,1923	39,58	39,57

g Subst.	g NaCl	% Na gef.	% Na ber.
0,4284	0,1646	15,14	15,30

Verhältnis: $Na : U : O : H_2O$ gef. $= 4{,}0 : 1 : 2{,}9 : 8{,}2$
ber. $= 4 : 1 : 3 : 8$

Das getrocknete Natriumtetraperoxyuranat hat die Molekularformel $Na_4UO_8 : 8\ H_2O$.

Bestimmung des Alkalis durch Titration. Die Ausführung dieser Methode ist der bei den Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungen des Tetraperoxysalzes K_4UO_8 beschriebenen analog.

An. No. 52. Analyse von $Na_4UO_8 : 8\ H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1251	12,2	7,68	7,96

Alkalititration durch Zugeben von 0,1 n Salzsäure.

g Subst.	ccm HCl 0,0858 n	% Na gef.	% Na ber.
0,4954	36,9	14,73	15,30

Hieraus ist ersichtlich, daß sich das Natrium durch direkte Titration mit verdünnter Salzsäure leicht bestimmen läßt, allerdings nur in den in Salzsäure leicht löslichen Peroxyden.

3. Rubidiumsalz.

Darstellung.

Das entsprechende Rubidiumsalz wurde sowohl als Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt sowie als Rubidiumtetraperoxyuranat aus Lösungen direkt erhalten.

Darstellung von Rb_4UO_8 direkt aus Lösungen.

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Eine Mischung von 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 6 g Rubidiumhydroxyd in 2 ccm Wasser wurden hinzugefügt und unter Schütteln in der Kälte weitere 6 g Rubidiumhydroxyd in 2 ccm Wasser zugegeben. Es entsteht eine rote Lösung, woraus über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator Rubidiumtetraperoxyuranat Rb_4UO_8 auskristallisiert.

An. No. 55. Analyse von $Rb_4UO_8 : 8\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1316	8,3	4,97	5,63
0,2263	14,6	5,08	

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,5989	0,1906	28,06	27,97

g Subst.	g Rb_2SO_4	% Rb gef.	% Rb ber.
0,5989	0,3790	40.52	40,11

Verhältnis: Rb : U : O : H_2O gef. = 4,0 : 1 : 2,7 : 8,0
ber. = 4 : 1 : 3 : 8

Darstellung des Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsproduktes.

5 g Uranylnitrat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man 10 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und 6 g Rubidiumhydroxyd in 6 ccm Wasser als Mischung und nachträglich 6 g Rubidiumhydroxyd in 5 ccm Wasser. Es fällt ein grüner Niederschlag von linsenförmigen Kristallen in gekreuzten Aggregaten aus reiner Lösung aus.

Analysenresultate.

Die Trennung von Uran und Rubidium ist beim Diperoxyuranat beschrieben worden.

An. No. 54. Analyse von $Rb_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,1561	24,0	12,10	12,22

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,4609	0,1377	26,34	26,02

g Subst.	g Rb_2SO_4	% Rb gef.	% Rb ber.
0,4609	0,2603	36,16	37,31

Verhältnis: Rb : U : O : H_2O gef. = 3,9 : 1 : 6,9 : 8,4
ber. = 4 : 1 : 7 : 8

An. No. 55. Analyse von $Rb_4UO_8 : 4\,H_2O_2 : 4\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,2173	32,8	11,88	12,22

g Subst.	g UO_2	% U gef.	% U ber.
0,6685	0,2049	27,02	26,02

g Subst.	g Rb_2SO_4	% Rb gef.	% Rb ber.
0,6685	0,3840	36,78	37,31

Verhältnis: Rb : U : O : H_2O gef. = 3,8 : 1 : 6,5 : 7,6
ber. = 4 : 1 : 7 : 8

Aus obigen Analysen ist zu schließen, daß hier dieselben Verhältnisse wie beim entsprechenden Kaliumsalz vorliegen. Man muß wohl dem Salze hiernach die Molekularformel $Rb_4UO_8 \times 4\,H_2O_2 \times 3\,H_2O$ zuschreiben. Weitere Darstellungen mußten unterlassen werden, da sich alle Salze bei der warmen Witterung auf der Wage zersetzten.

Die Sauerstoffbestimmung eines solchen zersetzten Produktes ergab:

An. No. 56. Analyse von $Rb_4UO_8 : 8\,H_2O$.

g Subst.	ccm $KMnO_4$ 0,0984 n	% O gef.	% O ber.
0,3179	18,0	4,45	5,63

Es ist durch die Wärmeentwicklung Sauerstoff abgespalten und außerdem Wasser aufgenommen worden.

4. Eigenschaften.

Die Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte sind hellgrün gefärbt und außerordentlich explosiv. Sie verbrennen leicht bei Zimmertemperatur. Sie sind sehr löslich in Wasser. Sie lösen sich mit gelber Farbe. Beim Erwärmen erhält man unter Aufbrausen eine schöne Dunkelrotfärbung[1]. In verdünnten Säuren sind diese Salze leicht löslich. Wie oben wird mit ganz verdünnten Säuren zuerst ein weißer Niederschlag ausgeschieden. An der Luft färben sie sich infolge ihrer außerordentlich großen Hygroskopie rasch intensiv rot. Im Exsikkator werden sie dunkler, verlieren Wasserstoffsuperoxyd und werden schließlich in ihre Muttersalze der Molekularformel H_4UO_8 reduziert. Zu demselben Endprodukt reduzieren sie sich bei langsamem oder raschem Zersetzen bei Zimmertemperatur, wobei allerdings durch die Wärmeentwickelung Sauerstoff abgespalten wird. Beim Glühen werden sie rot und lösen sich dann in Wasser mit rotgelber Farbe.

Das Kaliumsalz bildet grüngelbe Oktaeder.

Das entsprechende Rubidiumsalz bildet grüne, linsenförmige Kristalle, zu gekreuzten Aggregaten gelagert. —

Die Tetraperoxyuranate sind gelb bis dunkelrot gefärbt, die Löslichkeit ist dieselbe wie oben. Die Lösungen

[1] Vgl. Zimmermann, Chem. Centralblatt **81**, 298 oder Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 440.

in Wasser werden auch hier beim Erwärmen dunkelrot. An der Luft werden diese Salze nur in frischem Zustande rot gefärbt, was vielleicht durch Spuren von anhaftendem Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt herrühren mag.

Die älteren Salze bleiben an der Luft unverändert. Beim Glühen tritt auch hier Rotfärbung ein.

Das Kaliumtetraperoxyuranat kristallisiert in tiefroten Würfeln, das Natriumsalz bildet gabelförmige Kristalle.

Zusammenfassung.

Es wurden die Salze der folgenden vier Peroxyuransäuren dargestellt:

1. Salze der Monoperoxyuransäure HUO_5:
   - $NH_4UO_5 : 2\ H_2O$
   - $KUO_5 : 1\ H_2O$
   - $NaUO_5 : 1{,}5\ H_2O$
   - $LiUO_5 : 4\ H_2O$
2. Salze der Diperoxyuransäure H_2UO_6:
   - $K_2UO_6 : 2\ H_2O$
   - $Na_2UO_6 : 2\ H_2O_2 : 1\ H_2O$
   - $Na_2UO_6 : 1\ H_2O$
   - $Rb_2UO_6 : 3\ H_2O$
3. Salze der Triperoxyuransäure H_3UO_7:
   - $(NH_4)_3UO_7$
   - $K_3UO_7 : 5\ H_2O$
4. Salze der Tetraperoxyuransäure H_4UO_8:
   - $K_4UO_8 : 4\ H_2O_2 : 3\ H_2O$
   - $K_4UO_8 : 1\ H_2O$
   - $Na_4UO_8 : 8\ H_2O$
   - $Rb_4UO_8 : 4\ H_2O_2 : 3\ H_2O$
   - $Rb_4UO_8 : 8\ H_2O$.

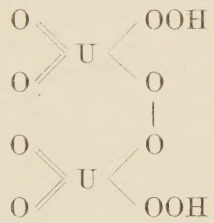
Alle diese Salze bilden sich unter analogen Bedingungen durch Oxydation von Uranylsalzen und Uranaten mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali und lassen sich leicht ineinander überführen. Sie zeigen ein analoges chemisches Verhalten. Es ist

dadurch erwiesen, daß sie in nahen chemischen Beziehungen zueinander stehen. Sie können als Additionsprodukte von Alkalisuperoxyden an Uranperoxyd, wie folgt, aufgefaßt werden:

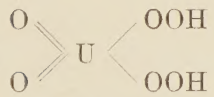
$$2\,UO_4 + H_2O_2 = 2\,HUO_5$$
$$2\,UO_4 + 2\,H_2O_2 = 2\,H_2UO_6$$
$$2\,UO_4 + 3\,H_2O_2 = 2\,H_3UO_7$$
$$2\,UO_4 + 4\,H_2O_2 = 2\,H_4UO_8$$

Auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres chemischeu Verhaltens wurden für die vier Peroxyuransäuren folgende Konstitutionsformeln aufgestellt:

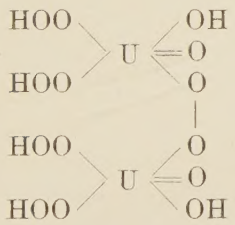
1. HUO_5



2. H_2UO_6



3. H_3UO_7



4. H_4UO_8

Die vorliegende Arbeit wurde zu Beginn des Sommersemesters 1910 in der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Freiburg i. Br. begonnen und am Ende des Sommersemesters 1911 in Stockholm im Nobel-Institut zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir bei der Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise zuteil gewordene wissenschaftliche Unterstützung und Belehrung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. Svante Arrhenius erlaube ich mir hier für die freundliche Aufnahme im Nobel-Institut und das stets erwiesene Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.